

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-173775

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-371502

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 05.12.2001

(72)Inventor : SAITO SATORU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with excellent safety and cycle characteristics.

SOLUTION: As a positive electrode active material, a lithium nickel complex oxide coated with a coating material containing at least one kind selected from oxides or fluorides of elements selected from titanium, tin, vanadium, niobium, molybdenum, and tungsten whose particle surface has conductivity and lithium ion conductivity is used. With this kind of structure, even if the lithium nickel complex oxide are decomposed due to high temperature inside a battery, a decomposition product does not come in contact with electrolyte solution. Therefore, generation of gas due to reaction of the decomposition product and the electrolyte solution, and accordingly, damage or degradation of performance of a battery can be restrained and safety and cycle characteristics of the battery as good as or better than one using lithium cobaltate can be obtained.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-173775

(P2003-173775A)

(43)公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
	4/02	4/02	C 5 H 0 5 0
	4/62	4/62	Z
	10/40	10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-371502(P2001-371502)

(22)出願日 平成13年12月5日(2001.12.5)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 斎藤 哲

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(74)代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 安全性およびサイクル特性に優れる非水電解質二次電池用を提供することにある。

【解決手段】 正極活物質として、粒子表面が電気伝導性およびリチウムイオン伝導性を有するチタン、スズ、バナジウム、ニオブ、モリブデン及びタングステンから選ばれる元素の酸化物または硫化物から選ばれる少なくとも1種を含む被覆材で被覆されたリチウムニッケル複合酸化物を使用する。

【効果】このような構成によれば、電池内が高温となってもリチウムニッケル複合酸化物が熱分解した場合でも、分解生成物が電解液と直接に接触しない。このため、分解生成物と電解液との反応によるガスの発生、ひいては電池の破損や性能低下を抑制することができ、コバルト酸リチウムを用いた電池と同等以上の電池の安全性、およびサイクル特性を確保することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含有する正極活物質層を集電体上に積層させてなる正極を備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、電気伝導性およびリチウムイオン伝導性を有する金属酸化物または金属硫化物から選ばれる少なくとも1種を含む被覆材で粒子表面が被覆されたリチウムニッケル複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記被覆材が、チタン、スズ、バナジウム、ニオブ、モリブデン、およびタングステンから選ばれる元素の酸化物の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記リチウムニッケル複合酸化物は、ニッケル原子の一部がクロム、鉄、コバルト、銅、亜鉛、アルミニウムから選ばれる金属原子の少なくとも1種に置換された置換型リチウムニッケル複合酸化物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】正極活物質及び負極活物質が互いにリチウムイオンを吸蔵・放出することによって電池として機能するリチウムイオン二次電池は、高電圧・高エネルギー密度を有し、携帯電話、携帯用パソコン、ビデオカメラ、電気自動車等の用途に好適に用いることができる。このようなリチウムイオン二次電池用の正極活物質（正極材料）としては、層状複合酸化物であるコバルト酸リチウムが、4V級の高電圧を得ることができ、かつ高いエネルギー密度を有することから、既に広く実用化されている。しかし、その原料であるコバルトは、資源的にも乏しく高価であるため、今後も大幅に需要が拡大してゆく可能性を考えると、原料供給の面で不安があるとともに、さらに価格が高騰することもあり得る。そこで、最近ではコバルトに代わり得る正極原料が望まれている。

【0003】ここで、コバルト酸リチウムと同様に層状構造を持つニッケル酸リチウムは、原料のニッケルがコバルトと比較して安価であること、理論容量が275mAh/gとコバルト酸リチウムと同程度であることから、コバルト酸リチウムに代わり得る材料として期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のような非水電解質二次電池においては、高温環境下で放置した場合や、局部的な短絡により電池内に熱が発生した場合に、膨れが生じることがある。このような膨れは、放

置すれば電池の破損や性能低下に繋がるおそれがあり、改善が求められていた。

【0005】このような膨れが生じる一因は、高温環境下に置かれることにより熱分解した正極活物質が、電解液と反応してガスを発生することによるものと考えられる。特に、ニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムに比べ約20℃も低い約180℃で熱分解を始める。このため、ニッケル酸リチウムをコバルト酸リチウムと同様に電池に適用するには、安全性とサイクル特性の面で問題があった。

【0006】本発明は上記のような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、安全性およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、安全性およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用を製造可能な正極活物質を提供すべく鋭意研究したところ、リチウムニッケル複合酸化物の粒子表面を、電気伝導性およびリチウムイオン伝導性を有する金属酸化物または金属硫化物により被覆することによって、リチウムニッケル複合酸化物と電解液との反応を抑制し、電池の安全性およびサイクル特性を向上できることを見出した。本発明は、かかる新規な知見に基づいてなされたものである。

【0008】すなわち、本発明は、正極活物質を含有する正極活物質層を集電体上に積層させてなる正極を備えた非水電解質二次電池であって、前記正極活物質は、電気伝導性およびリチウムイオン伝導性を有する金属酸化物または金属硫化物から選ばれる少なくとも1種を含む被覆材で粒子表面が被覆されたリチウムニッケル複合酸化物であることを特徴とする。

【0009】本発明で用いられるリチウムニッケル複合酸化物は、一般式 $LiNiO_2$ で表される層状構造のニッケル酸リチウムであってもよく、一般式 $Li_xNi_yO_z$ で表される非化学量論組成のニッケル酸リチウムであってもよい（但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ とする）。また、ニッケルの一部が例えばB、Al、Fe、Sn、Cr、Cu、Ti、Zn、Co、Ni等の他の原子で置換された置換型リチウムニッケル複合酸化物を用いることもできる。

【0010】特に、置換型リチウムニッケル複合酸化物の場合には、ニッケルがTi、Sn、V、Nb、Mo、Wのうちいずれかで置換された複合酸化物であることが好ましい。ニッケルの一部をこれらの原子で置換することにより、リチウムニッケル複合酸化物の熱分解そのものを抑制し、安全性を確保するとともにサイクル特性を向上させることができるためである。

【0011】複合酸化物粒子を被覆する被覆材は、電池の性能保持という観点から、電気伝導性およびリチウムイオン伝導性を有することが必要であり、遷移金属の酸化物または硫化物が好適に使用できる。具体的には、金

属酸化物としては、酸化チタン(IV)、酸化スズ(IV)、酸化バナジウム(V)、酸化ニオブ(V)、酸化モリブデン(VI)、酸化タングステン(VI)、またはこれらの金属酸化物に少量の酸素欠損が生じた非化学量論組成の酸化物が好ましく使用できる。また、金属硫化物としては、硫化チタン(IV)、硫化スズ(IV)、硫化モリブデン(VI)等が使用できる。これらの化合物は、リチウムを負極としたときに正極として作用することができ、その電位が4 V未満であり、正極活物質層上で起きる副反応の抑制が可能だからである。これらの化合物は、単独で使用してもよく、複数を混合して、あるいは固溶体として使用してもよい。

【0012】本発明において、粒子表面が金属酸化物により被覆された正極活物質を調製する方法としては、例えばリチウムニッケル複合酸化物と、被覆材の原料とを湿式で混合してスラリーを調製し、これを乾燥後、焼成するという方法を適用できる。あるいは、リチウムニッケル複合酸化物の表面にCVD（化学蒸着）法、プラズマCVD法等により被覆材を蒸着する方法を適用することもできる。湿式混合により行う場合において、被覆材の原料としては、用いられる溶媒に溶解あるいは懸濁可能なものが好ましく、例えば被覆材を構成する金属元素の水溶性塩、酸化物ゾル等を使用できる。

【0013】本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池の正極の作製は、周知の方法で行うことができる。具体的には、例えばこの正極活物質に結着剤と、導電剤と、溶媒とを混合して調製した正極合剤ペーストを、集電体の両面に塗布し、乾燥後、プレスすることによって作製することができる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック等を使用することが30 できる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等を使用することができる。溶媒としては、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等を使用することができる。また、集電体の材質としては、通常アルミニウム、ステンレス等の金属が用いられ、好ましくはアルミニウムである。このようにして作製された正極を用いて、電池の製造に通常に用いられるプロセスで電池を製造することができる。

【0014】

【発明の作用、及び発明の効果】本発明によれば、正極活物質として、電気伝導性およびリチウムイオン伝導性を有する金属酸化物または金属硫化物から選ばれる少なくとも1種を含む被覆材で粒子表面が被覆されたリチウムニッケル複合酸化物を使用する。このような構成によれば、電池内が高温となってリチウムニッケル複合酸化物が熱分解した場合でも、分解生成物が電解液と直接に接触しない。このため、分解生成物と電解液との反応によるガスの発生、ひいては電池の破損や性能低下を抑制

することができ、コバルト酸リチウムを用いた電池と同等以上の電池の安全性、およびサイクル特性を確保することができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】＜実施例1＞

1. 正極活物質の調製

1) ニッケル酸リチウムの合成

炭酸リチウムの粉末と、炭酸ニッケルの粉末とを、リチウムとニッケルの原子数の比が1:1となるように混合し、空气中、900℃で8時間焼成することにより、ニッケル酸リチウムを得た。

【0017】2) 金属酸化物により被覆されたニッケル酸リチウムの調製

ニッケル酸リチウム98gと、被覆材原料であるシュウ酸チタンアンモニウム（2水和物）7.4gとを混合し、水に懸濁してスラリーを調製した。このスラリーを乾燥した後、800℃で5時間焼成することにより、粒子表面が酸化チタン(IV)により被覆されたニッケル酸リチウムを得た。なお、酸化チタン被膜の量はニッケル酸リチウムに対して2重量%とした。

【0018】2. リチウムイオン二次電池の作製

1) 正極の作製

上記1. 2) で調製された、酸化チタンにより被覆されたニッケル酸リチウムを、正極活物質とした。この正極活物質に対して、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、導電剤としてアセチレンブラックを、重量比91:6:3の割合で混合し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストの所定量を、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、乾燥後、プレスを行い、正極活物質層を備えた帯状の正極シートを作製した。なお、正極シートは厚さ180μm、幅42mmとされた。この正極シート的一端部に、厚さ100μmのアルミニウム片からなる正極リードを溶接した。

【0019】2) 負極の作製

負極活物質としてグラファイトを、このグラファイトに対して結着剤としてポリフッ化ビニリデンを重量比92:8の割合で混合し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを、厚さ14μmの銅箔からなる集電体の両面に均一に塗布し、上記正極シートと同様の方法により、帯状の負極シートを作製した。なお、負極シートは厚さ170μm、幅45mmとされた。この負極シート的一端部に、厚さ100μmのニッケル片からなる正極リードを溶接した。

【0020】3) 電解液の調製

エチレンカーボネート、およびジエチルカーボネートを、体積比1:1の割合で混合して、非水溶媒を調整した。この非水溶媒に、電解質としてリチウム塩であるLiPF₆を1.0mol/lの濃度で加え、非水電解液

を調製した。

【0021】4) 電池の作製

正極シート、セパレータ、負極シート、セパレータを、正極リードおよび負極リードが溶接された側の端部がともに同じ側となるようにしつつ、この順に積層し、積層体とした。セパレータとしては、厚さ25 μ m、幅46mmのポリエチレン微多孔膜を使用した。この積層体を、ポリエチレン製の長方形の巻芯を中心として、両リードが溶接された側の端部が巻き始め側となるようにして長円渦状に巻回した。

【0022】巻回体は、巻き止め用テープを貼り付けることにより巻き止め固定した。巻き止め用テープとしては、ポリプロピレンフィルムの片面に接着剤が塗布されたものを使用した。このようにして、幅46mm、長さ35mm、厚さ4mmの扁平な発電素子を作製した。

【0023】この発電素子を、ラミネートフィルム製の袋状の電池ケース内に収納し、正極リードおよび負極リードを、電池ケースに固定した。そして、上記3)で調製した電解液を、正極シート、負極シートおよびセパレータが十分に湿潤し、かつ、電池ケース中に発電素子に保持されない電解液が存在しない量だけ電池ケース内に注入した。そして、電池ケースの開口を加熱圧着することによって封じ口した。このようにして、公称容量500mAhのラミネート型非水電解質二次電池を作製した。

【0024】3. 安全性試験

上記の方法で作成した電池50個について、それぞれ25℃の恒温槽中で、500mAの定電流で4.2Vまで充電後、4.1Vの定電圧で、充電開始後3時間まで充電を行った。その後、この電池を25℃の恒温槽中で、500mAの定電流で2.7Vまで放電を行った。これを1サイクルとして、10サイクル繰り返した。次に、これらの電池について、25℃の恒温槽中で、500mAの定電流で10Vまで充電し、破裂および発火の有無を観察した。

【0025】<実施例2>ニッケル酸リチウム95gにシュウ酸チタンアンモニウム(2水和物)18.4gを混合して、実施例1と同様にして焼成を行い、酸化チタン被膜の量をニッケル酸リチウムに対して5重量%とした正極活物質を調製した。その他は、実施例1と同様にして電池を組み立て、安全性試験を行った。

【0026】<実施例3>ニッケル酸リチウム90gにシュウ酸チタンアンモニウム(2水和物)36.8gを混合して、実施例1と同様にして焼成を行い、酸化チタン被膜の量をニッケル酸リチウムに対して10重量%と

した正極活物質を調製した。その他は、実施例1と同様にして電池を組み立て、安全性試験を行った。

【0027】<実施例4>ニッケル酸リチウム85gにシュウ酸チタンアンモニウム(2水和物)55.2gを混合して、実施例1と同様にして焼成を行い、酸化チタン被膜の量をニッケル酸リチウムに対して15重量%とした正極活物質を調製した。その他は、実施例1と同様にして電池を組み立て、安全性試験を行った。

【0028】<実施例5>正極活物質として、実施例1で使用した、酸化チタン(IV)に被覆されたニッケル酸リチウムに代えて、酸化スズ(IV)に被覆されたニッケル酸リチウムを使用した。ニッケル酸リチウム95gに塩化スズ6.3gを混合して、実施例1と同様にして焼成を行い、酸化スズ被膜の量をニッケル酸リチウムに対して5重量%とした正極活物質を調製した。その他は、実施例1と同様にして電池を組み立て、安全性試験を行った。

【0029】<実施例6>正極活物質として、実施例1で使用した酸化チタン(IV)に被覆されたニッケル酸リチウムに代えて、硫化チタン(IV)に被覆されたニッケル酸リチウムを使用した。ニッケル酸リチウム95gに塩化チタン(IV)8.5gを混合して、二硫化炭素雰囲気下で600℃で焼成を行った。これにより、硫化チタン被膜の量をニッケル酸リチウムに対して5重量%とした正極活物質を調製した。その他は、実施例1と同様にして電池を組み立て、安全性試験を行った。

【0030】<実施例7>ニッケル酸リチウムに代えて $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を用いた他は、実施例1と同様にして電池を組み立て、安全性試験を行った。酸化チタン被膜の量は、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ に対して5重量%とした。なお、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ の合成は、炭酸リチウムの粉末と、炭酸ニッケルの粉末と、コロイド状の水酸化アルミニウムとを、リチウム、ニッケルおよびアルミニウムの原子数の比が10:9:1となるように混合してペースト状とし、室温で4時間乾燥した後、空气中、900℃で8時間焼成することにより行った。

【0031】<比較例1>被覆材により覆われないニッケル酸リチウムを使用した他は、上記実施例1と同様にして電池を作製し、安全性試験を行った。

【0032】<結果と考察>

【0033】各実施例および比較例について、安全性試験を行った結果を表1に示した。

【0034】

【表1】

実施例番号	正極活物質	被覆材	被覆材／正極活物質 (重量%)	破裂・発火に至った電池 (個)
実施例 1	LiNiO_2	TiO_2	2	1
実施例 2	LiNiO_2	TiO_2	5	0
実施例 3	LiNiO_2	TiO_2	10	0
実施例 4	LiNiO_2	TiO_2	15	0
実施例 5	LiNiO_2	SnO_2	5	0
実施例 6	LiNiO_2	TiS_2	5	1
実施例 7	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	TiO_2	5	0
比較例 1	LiNiO_2	なし	0	26

【0035】表1より、粒子表面が被覆されたニッケル酸リチウムを正極活物質として使用した場合には、電圧10Vまで充電を行ってもほとんど破裂、発火には至らなかった。一方、粒子表面が被覆されていないニッケル酸リチウムを正極活物質として用いた場合には、50個のうち26個と、ほぼ半数の電池が破裂、発火に至った。

【0036】被覆材の種類としては、酸化チタン、酸化スズ、硫化チタンのいずれであっても、ほぼ完全に破裂・発火を防止できた。また、被覆材の量については、被覆材として酸化チタンを用い、被覆材の量をニッケル酸リチウムに対して2重量%とした場合において、破裂・発火に至った電池は僅か1個であり、ほぼ完全に破裂・発火を確保できた。また、被覆材の量が5重量%以上では、すべての電池について破裂・発火が観察されず、安*

10＊全性を確実なものとしてできることが分かった。

【0037】また、ニッケル酸リチウムに代えて、置換型リチウムニッケル複合化合物である $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を用いた場合においても、すべての電池について破裂・発火が観察されず、安全性を確実なものとしてできることが分かった。

【0038】以上の結果から明らかなように、正極活物質として、粒子表面が電気伝導性およびリチウムイオン伝導性を有する金属酸化物または金属硫化物で被覆されたリチウムニッケル複合酸化物を使用することにより、電池の安全性を確保することができる。

【0039】なお、本発明の技術的範囲は、上記した実施形態によって限定されるものではなく、均等の範囲にまで及ぶものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL12
AM03 AM07 CJ22 DJ08 EJ05
EJ07
5H050 AA07 AA15 BA17 CA08 CB07
CB12 DA02 DA09 EA12 EA15
FA17 FA18 GA22